BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES LOKAO-FARBSTOFFES.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 10. OKTOBER 1913

VON

ADOLF RÜDIGER

AUS

BAD HOMBURG.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1914

Referent: **Prof. Dr. Ludwig Medicus.**

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im pharmazeutischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr Medicus in der Zeit vom Sommer-Semester 1911 bis Winter-Semester 1912/13 ausgeführt. Es ist mir eine aufrichtige Pflicht, meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für seine Anregungen und Unterstützung und das mir stets bewiesene Wohlwollen abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549815_0158

Wenn auch Kenntnis und Anwendung des natürlichen Farbstoffs „Lokao“ [1]) noch nicht sehr alt sind, wenn ihn nach Julien's [2]) und Champion's [3]) eingehenden Forschungen erst im 19. Jahrhundert die botanischen und agrikulturchemischen Werke Chinas erwähnen, so ist es doch möglich, dass der Stoff schon eher bekannt war. Naturforscher und Gelehrte des 18. Jahrhunderts erwähnen Farbstoffe in ihren Schriften, die sehr leicht mit Lokao identisch sein können.

So berichten Poivre [4]) (1749) und P. Horta, ein Missionar (1766), von einem tsaï genannten und in Cochinchina und bei den Tongkings kultivierten

---

[1]) Bull. soc. chim. **17** (I) 1872, 247 ff., **18** (II) 1872, 385 ff. Bull. soc. d'encourag. **54**, 415, **55**, 290. Bull. soc. industr. Mulhouse **25**. 96. Compt. rend. **35**/558. **74**/994. Monit. scientif. II 394 (3), IX 1125. Rep. chim. appl. I 11, 75, 78. 370. II 53. IV 405. Berl. B. V. 388 (1872), XVIII 3417 (1885). Buchn. Rep. VIII 69. Dingl. Pol. S. **126**, 238; **146**; **149**, 140; **165**, 397; **204**, 393. Jahresb. über d. Fortschr. d. Chem. (1869) 1169 (1872) 1068.

[2]) Aignan, Stanislas Julien, Prof. des Chines. am Collège de France, geb. 1799 in Orléans, gest. 1873 in Paris; er schrieb Orientalia und übersetzte aus d. Chines. ein Buch über Porzellanfabrikation (1856).

[3]) Paul Champion, franz. Chemiker, geb. und gest. in Paris 1838—1884.

[4]) Poivre, berühmter Naturforscher und Reisender, geb. zu Lyon 1719, gest. 1786.

Pflanze, die wie Indigo der Gärung unterworfen, einen smaragdgrünen Farbstoff liefert.

Charpentier de Cossigny[1]) schreibt 1770: „Die Cochinchinesen haben eine Pflanze, die sie Dinaxang nennen und die ziemlich unserer Melisse gleicht. Aus dieser ziehen sie durch Maceration einen grünen Farbstoff aus, der sich als feines Mehl zu Boden setzt. Mit diesem färben sie jeden Stoff und in jeder Nüance."

Prinsep[2]) brachte 1790 einen Farbstoff nach Europa, der Indigo de l'Inde genannt wurde.

1793 erschien in Kalkutta ein Vert Barasat de l'Inde auf dem Markt, das ein Auszug aus der Asclepias tinctoria sein sollte und 1801 hat Kurrer[3]) Untersuchungen eines Indigo-Grüns veröffentlicht.

Alle diese Farbstoffe können mit Lokao identisch sein; sie sind ihm jedenfalls sehr ähnlich.

In Europa machte zum ersten Male Koechlin-Schouch[4]) im Jahre 1848 auf einen grünen, organischen Stoff aufmerksam, den er auf einem chinesischen,

---

[1]) François Charpentier de Cossigny de Palma, Ingenieur und Mitglied der Akademie, geb. 1730 in Palma, gest. 1809 in Paris. Sein Buch: Essay sur la fabrication de l'indigo (1779).

[2]) Prinsep, englischer Naturforscher, lebte lange in Kalkutta.

[3]) Dr. Jac. Wilh. Heinr. v. Kurrer. Gründer der Kattunfabriken in Zwickau, Sassin und Prag. Geb. 1781 in Langenbrand, gest. 1862 in Zwickau.

[4]) Daniel Koechlin Schouch, Fabrikant von buntem Baumwollgewebe zu Mülhausen i. E. Machte seine chem. Studien zu Paris unter Fourcroy und Vauquelin und war 1805 bei letzterem Präparateur. Trug mit J. M. Hausmann am meisten zur Hebung dieser Industrie im Elsass bei und machte sie zuerst rationell. Er ist ein Enkel von Samuel Koechlin (1719—1771), der 1746 die Industrie der bedruckten Zeuge von Deutschland her in Elsass einführte. Geb. 1785 in Mülhausen, gest. daselbst 1871.

von Forbes[1]) zugeschickten Baumwollgewebe entdeckt hatte.[2])

Persoz[3]) und Rondot[4]) griffen die Sache auf und ihren gemeinsamen wissenschaftlichen Untersuchungen verdanken wir die erste positive Kenntnis über Herkunft, Darstellungsweise und chemisches Verhalten des Farbstoffs.

Ein Seidenfärber in Lyon, A. F. Michel, lehrte seine praktische Anwendung und ihm ist es sogar gelungen, ein dem Lokao ähnliches Grün mit Hilfe von Surrogaten (nerpruns indigènes = einheimische Rhamnusarten) darzustellen.[5])

Auf Veranlassung der Handelskammer in Lyon sind die Erfahrungen und Studien der drei Genannten, in einem interessanten und vollständigen Berichte zusammengestellt, im Druck erschienen.[6])

---

[1]) Edward Forbes, geb. 1815 in Douglas (Man.), berühmter Naturforscher und Konsul der Verein. Staaten in Kanton. Professor in London und später in Edinburgh, wo er starb (1854).

[2]) cfr. Lettre de la chambre de commerce de Mulhouse à M. le ministre de commerce le 27. avril 1850.

[3]) Jean François Persoz. Folgweise Präparateur unter Thénard am Collège de France (1826—1832), Prof. der Chemie an der Fakultät der Wissenschaften zu Strassburg (1833), Direktor und Prof. der Chemie an der École supérieure de Pharmacie daselbst (1835) und seit 1852 Professeur de teinture et de l'impression des tissus au conservatoire des Arts-et-Métiers in Paris. Geb. in Genf 1805, gest. in Paris 1868.

[4]) Natalis Rondot, geb. in St. Quentin (Aisne) 1821, franz. Staatsökonom und Politiker. Lebte 1846 in China im Auftrage der franz. Leinwandindustrie.

[5]) P. Schützenberger. Traité des matières colorantes. Paris (Masson) 1867, Bd. II, 506.

[6]) Notice du vert de Chine et de la teinture en vert chez les Chinois par M. Natalis Rondot, suivie d'une étude des propriétés chimiques et tinctoriales du lokao par M. J. Persoz et de

Nachdem das Lokao lebhaft die Aufmerksamkeit der Chemiker und Färber Südfrankreichs und der Niederlande auf sich gezogen hatte, ist es allmählich in völlige Vergessenheit geraten. Man hatte den Farbstoff verlassen in Anbetracht der wunderbaren Anilingrüne, die man viel reiner, gleichmässiger und besonders viel billiger darzustellen gelernt hatte.

Die Behandlung des Farbstoffs bis zu seiner Gebrauchsfähigkeit ist sehr kompliziert und langwierig; der Preis deshalb auch ein sehr hoher.

Als unzweifelhaft geht aus den Nachforschungen von Rondot hervor, dass die Pflanzen, von denen das Chinagrün gewonnen wird, zu der Familie Rhamnus gehören. Als Spezies werden genannt: Rhamnus chlorophora (Lindley) und Rhamnus utilis (Decaisne[1]) und Dosne), chinesisch: Hong-pi-lo-chou oder Hom-bi-lo-za und Pe-pi-lo-chou oder Pa-bi-lo-za. Die erste Spezies wird kultiviert und gibt eine intensive, glanzlose Färbung; dagegen färbt die andere nur schwach, verleiht den Stoffen aber einen wunderbaren Schimmer. Wahrscheinlich werden aber auch noch andere Arten benutzt. Als Organ dieser Pflanzen, welches den Farbstoff liefert, wird übereinstimmend die Rinde der Zweige und die Wurzelrinde genannt. Nach anderen, jedoch minder glaubwürdigen, Berichten werden auch die Blüten und die Beeren von den Chinesen benutzt.

In China kommen Bündel der Äste auf die Märkte und werden dort zu sehr verschiedenen Preisen ver-

Recherches sur la matière colorante des nerpruns indigènes par M. A. F. Michel. Paris (Lahure) 1858.

[1]) Josèphe Décaisne, der Botaniker, geb. in Brüssel 1807, studierte unter Jussieu und wurde Professeur de Culture au Musée in Paris. Er hat eingehende Studien über Ursprung und Darstellung des Lokao gemacht. 1851 Professeur au Jardin des Plantes, gest. 1882 in Paris.

kauft. Die Angaben von Rondot schwanken zwischen 8 und 25 frs. für 100 Kilo. Die Ausbeute an Rinde von den Zweigen soll etwa 50% betragen. Der Preis des daraus dargestellten Chinagrüns unterlag doppelten Schwankungen, je nach der Produktion und Nachfrage und den Wechselverhältnissen mit London. Rondot gibt für die Jahre 1852—57 Unterschiede des Preises für das Kilogramm von 224 bis 408 frs. an. Schützenberger[1]) behauptet, dass man sogar 533 frs. bezahlt hätte. Die hieraus sichtbar werdende Preissteigerung zwischen Rohmaterial und Farbstoff bis zum Fünfzehnhundertfachen lässt auf sehr geringe Ausbeute und mühevolle Darstellung schliessen. Trotz einiger Widersprüche in den Einzelheiten geht aus den Berichten verschiedener Reisender, (Correa de Serra,[2]) Fortune,[3]) Sinclair,[4]) Bancroft,[5]) Montigny,[6])

[1]) Paul Schützenberger geb. 1829 in Strasssburg, gest. 1897 in Mezy (Seine et Oise). Ancien Professeur de Chemie á l'école supérieure des Sciences de Mulhouse, chef des travaux chimiques au Collège de France.

[2]) José, Francisco Correa de Serra, portugisischer Forscher, geb. in Serpa (Alemtejo) 1750, gest. 1823 in Caldas. Mitglied der Akademie. Sein Hauptwerk: L'agriculture des Arabes en Espagne.

[3]) Robert Fortune, berühmter schottischer Botaniker, Professor in Edinburgh. Im Auftrag der société d'hortoculture legte er eine Sammlung chinesischer Pflanzen an und schrieb über chines. Gartenkunst. Gest. 1813.

[4]) Sir John Sinclair geb. auf Thurno-Castle (comté de Caithness) 1754, gest. 1835, gründete die Board of agriculture und die Société pour l'amélioration de la laine anglaise.

[5]) Edward Nathaniel Bancroft, Arzt in der britischen Armee, lebte lange Jahre in Jamaica und Guyana. Geb. 1772, gest. 1842. Sein Werk: Experimental Researchs concerning the Philosophy of Permanent colours and the best means of producing them by Dying, Calico Printing. London 1794, with large additions I b 1813.

[6]) Charles, Marie Valentin Montigny. Prof. der Physik,

der schon oben erwähnte Décaisne) hervor, dass dem Darstellen des Chinagrüns das Färben von Baumwollstücken vorausgehen muss. Die Rinde wird mit heissem Wasser extrahiert (das Auskochen wird in Eisenkesseln vorgenommen) und dann mit der Flüssigkeit in Tonkrüge gebracht. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man mit Hülfe von Bambuskörben und setzt Pottasche, Kalkmilch oder Soda,[1]) die durch Auslaugen der Asche von Ölkuchen erhalten wird, hinzu, bis die ursprünglich braune Färbung in eine tief dunkle übergegangen ist. Diese Mischung wird nun zum Tränken grosser Baumwollstücke verwendet. Sie werden durch dieselbe gezogen und nach jedem Durchgang des Abends über Nacht auf den Bleichplan gelegt, wo sie am Morgen nur so lange verweilen dürfen, als die Sonne noch tief steht, da grelles Sonnenlicht der Farbe schadet. Das Färben und Auslaugen soll 10—20 mal wiederholt werden. Es wird nicht zwischen den einzelnen Färbungen gewaschen. Nach den einen ist die obere, dem Licht zugekehrte Seite, nach den andern die untere, die stärker gefärbte, denn verschiedene Tiefe der Färbung ist an jedem Stück wahrzunehmen. Das Entfernen der Farbe vom Gewebe scheint so ausgeführt zu werden, dass die Baumwolle unter Auspressen und Reiben mit der Hand in klarem kaltem Wasser ausgewaschen wird; der Farbstoff löst sich ab und sinkt zu Boden; der gut ausgewaschene Niederschlag wird als sehr feine Paste auf dünnes Papier aufgetragen, das über Asche gebreitet ist, und so getrocknet.

Chemie und Mechanik am Athenäum in Namur, später in Antwerpen. Geb. 1819 zu Namur, gest. 1890 zu Schärbeck bei Brüssel.

[1]) Julien et Champion: Industries anciennes et modernes de l'empire Chinois. Paris. Lacroix 1869.

Nach den Berichten des Missionars Hélot sollen die fünf Fabriken in A-zé nicht mehr als 18 bis 24 kg Lokao im Jahre liefern können. Eine Färberei, die 8000 Stück Baumwolle färbte, brachte nur $7^1/_2$ kg Chinagrün zum Verkauf. Zur Bereitung von 1 kg sollen 1060 Stück gefärbten Kalikos nötig sein. Der Preis des Farbstoffes war deswegen immer ein sehr hoher.

Lokao kommt in dünnen, gekrümmten Blättchen in den Handel.[1]) Sie haben eine blaue Farbe und gleichzeitig violetten und grünen Schimmer. In der Hitze zerfällt es ohne zu sublimieren. Alkohol, Äther, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff sind ohne Einwirkung.

Schon beim Pulverisieren stellen sich die ersten Schwierigkeiten ein. Es einfach im Mörser zu zerkleinern ist unmöglich, es ballt sich unterm Pistill zusammen.

Um einen unnötigen Material- und Zeitverlust zu vermeiden, gab ich es in eine Pulverisiermaschine, die mir ein sehr fein zerriebenes Präparat lieferte.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Lokao ist ein recht bedeutender.

Cloëz[2]) und Guignet[3]), die die erste wissen-

[1]) Ich hatte mein Material von der Firma Gehe in Dresden bezogen, später aus England (durch gütige Vermittlung des Hr. Prof. Perkin-Leeds, aus Hummels Nachlass).

[2]) François Stanislas Cloëz, Dr. ès-sc. et en méd., studierte an der École sup. de pharm., ward 1846 Préparateur au Musée d'hist nat. 1851 Répétiteur à l'École polyt. 1867 Prof. de Physique à l'École d. beaux-arts, zuletzt Prof. au Musée d'hist. nat. et à l'École polyt. Geb. 1817 in Ors (Nord), gestorben in Paris 1883. Sein Werk: Étude du Vert de Chine 3 p. Paris C. R. 74. 1872.

[3]) Charles Ernest Guignet geb. 1829 zu Giey-sur-Anjou (Hte.-

schaftlich-chemische Arbeit über Lokao veröffentlichten,[1]) fanden 9% Wasser beim Trocknen bei 100°. Ich fand bei gewöhnlichem Trocknen im Exsiccator 5,7—5,8%, bei 100° getrocknet war der Gehalt fast 10% (9,6—9,8%).

Der Farbstoff ist nicht rein, sondern er enthält einen grossen Prozentsatz unorganischer Beimengungen, die von der Darstellungsweise und von Verunreinigungen herrühren.

Die französischen Forscher konstatierten seinerzeit 26,2%[2]), Rupe[3]) gibt 21—33% an, Dr. Kayser gar 47,5[4]).

Ich glühte 2 g Ursubstanz im Platintiegel und fand einen Rückstand:

1. 0,6695 = 33,48%
2. 0,6715 = 33,58 „

Marne). In Paris 1849—51 Schüler der École polyt., 1854—64 Répétiteur daselbst und Prof. zu St. Barbe, 1872—74 Répétiteur à l'École polyt. et Prof. de Chim. à l'école Lavoisier, 1874—79 Prof. à l'école polyt. zu Rio Janeiro, seitdem Direktor der Station agronom. de la Somme zu Amiens. Er fand 1858 die Fabrikation des Chromgrüns (Vert. Guignet). Prof. der Farbwerke der Gobelins.

[1]) Bull. soc. chim. (1872) **17**. 247 ff.

[2]) Compt. rend. **74**. 994 u. B. V. 388. 389.

[3]) Hans Rupe, geb. 1866 in Basel. Prof. der Chemie in Basel. Sein Buch: Die Chemie der nat. Farbstoffe, pag. 276 ff. Braunschweig 1900.

[4]) B XVIII 3418. Dr. Robert Kayser, geb. 1847 zu Dumgnewitz auf Rügen, studierte in Jena und war von 1875—89 Vorstand des chemischen Laboratoriums der Bayerischen Landesgewerbeanstalt in Nürnberg. Sein Werk (1879): Untersuchung über natürliche Asphalte. Seine Arbeiten im Auftrage der Thüringischen Spielwarenindustrie sind von wesentlichem Einfluss auf die Gestaltung des Farbengesetzes (5. VII. 1887) geworden. Gestorben in Nürnberg 26. Aug. 1910.

Bei der qualitativen Prüfung stellte es sich heraus, dass der Rückstand Eisen, Aluminium, Kalk, Kalium, Natrium, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure enthielt.

Bleekrode[1]) fand in der Asche:

Ton	52,58
Kalk	31,16
Eisenoxyd und phosphors. Kalk	12,45
Tonerde	2,58
Kohlen- und phosphors. Kalium und Natrium	1,23
	100,00

Der Rückstand ist von heller, rötlichbrauner Farbe, die von dem in reichlicher Menge vorhandenen Eisen herrührt.

Das Chinesisch-Grün löst sich kaum in kaltem Wasser. Bei längerer Digestion schwillt es auf und bleibt suspendiert. Eine Woche lang in einem geschlossenen Gefässe der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, erleidet es eine Art Gährung, die mit teilweiser Reduktion verbunden ist. Die Farbe geht in rot-violett über, wird aber an der freien Luft bald wieder blau.

Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Weinsäure, verdünnt und kalt, begünstigen die Lösung[2]), desgleichen eine Reihe von Salzen: Phosphate, Pyrophosphate, Borate, fettsaure Alkalien.[3]) Lokao

[1]) Louis Bleekrode, geb. 1864 in Delft. 1867 Dr. phil. in Leiden; seit 1883 im Haag.

[2]) Reduzierende Säuren, phosphorige und arsenige Säure, unterschweflige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure verändern die Lokaolösungen, indem sie einen purpurvioletten Niederschlag erzeugen.

[3]) Durch Schwefelammonium und Zinnchlorürlösung wird

selbst ist stickstoffrei — was ich aus einigen Elementaranalysen erkannte — zieht jedoch lebhaft Ammoniak an.

Die Isolierung und Untersuchung des Farbstoffs.

Lokaonsäure.

Die französischen Gelehrten haben erkannt, dass sich der Farbstoff in sehr verdünnter Natronlauge auflöst und durch Alkohol gefällt werden kann. Sie sind aber von der Behandlung bald wieder abgekommen, weil sie einsehen mussten, dass damit keine vollständige Trennung von den Beimengungen erzielt wurde, dass der Prozentgehalt des Glührückstandes nur wenig zurückging. Sie brauchten ja vor allem ein reines Präparat, da sie die einzelnen Verbindungen des Lokao studieren wollten, um es womöglich den bekannten Rhamnusfarbstoffen (graines de Perse, graines d'Avignon[1]) angliedern zu können.

Nach zahlreichen Versuchen haben sie Ammoniumkarbonat vorgeschlagen, was auch wirklich brauchbare Resultate liefert.

Nach ihrer Vorschrift werden 100 g Lokao in vier Liter Ammonkarbonatlösung (1 : 40) gebracht,

Lokao reduziert und mit blutroter Farbe gelöst; eine Isolierung des Farbstoffs auf diese Art war jedoch nicht von Erfolg begleitet.

[1]) Dorvault. L'officine 1910 pag. 960: Les petits fruits verdâtres, trigones, ayant quelque chose de l'aspect du cubèbe, servant dans la teinture en jaune sous le nom de graine d'Avignon, provenant du Rhamnus infectoria, Nerprun des teinturiers. On prépare avec la craie de cette substance use laque jaune nommée Stil de grain. Ceux connus sous le nom de Graines de Perse, de Morée, de Turquie ou d'Andrinople, et qui sont plus gros et plus estimés que les précédent, sont produit en Orient par le Rhamnus amygdalina et saxatilis.

filtriert und zwecks Fällung des Farbstoffs mit Alkohol versetzt.

Ich folgte dieser Angabe, musste aber einsehen, dass sich hier grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen. Als Hauptbedingung erkannte ich ein langes Einwirken des Lösungsmittels — des Ammoniumkarbonats — auf den Farbstoff. Überhaupt habe ich auch später gefunden, dass eine Beschleunigung der Prozesse nie Erfolg hatte, im Gegenteil stets von Nachteil gewesen war.

Nach wiederholten Versuchen fand ich folgende Behandlung als die beste: Ich mischte das Lokao mit fein gepulvertem, chemisch-reinem Ammonkarbonat und liess einige Tage stehen. Dann goss ich lauwarmes destilliertes Wasser darauf und stellte 14 Tage unter häufigem, kräftigem Umschütteln bei Seite. — Die Lösung war eine fast vollständige; sie liess sich leicht und klar durch ein Flanelltuch kolieren. Als Rückstand verblieb eine grau-blaue Masse, die sich sandig anfühlte und nach einiger Zeit steinhart wurde.

In dem Filtrat befand sich jetzt der Farbstoff gelöst; es waren aber die vielen anorganischen Substanzen zu beträchtlichem Teile auch in Lösung gegangen oder mitgerissen worden. Zur weiteren Isolierung schlugen die französischen Professoren ein Versetzen mit der doppelten oder dreifachen Menge Alkohols vor.

Ich folgte dieser Angabe und setzte den Alkohol zu. Ich musste aber zu meinem grossen Verdrusse einsehen, dass der Glührückstand immer noch 7—8 % betrug. Woher kam das? Die Einwirkung des Alkohols war zu plötzlich gewesen. Die Ammonverbindung des Farbstoffs schied sich in grossen Klumpen ab, die natürlich eine Menge anorganischer Substanzen in

sich einschlossen. Um dies ferner zu vermeiden, verfolgte ich ein Prinzip, das sich auch recht gut bewährt hat. Ich goss in dünnem Strahle die Lösung in den Alkohol und rührte fortwährend und kräftig um. Hierdurch wurde ein Zusammenballen vermieden, die Verbindung schied sich in feinen, dünnen, sich bald zu Boden setzenden Blättchen ab.

Ein möglichst schnelles Abfiltrieren hatte sich als zweckmässig herausgestellt; es durfte den anorganischen Stoffen keine Gelegenheit zum Ausscheiden gegeben werden.

Den auf einem Flanelltuch gesammelten Niederschlag wusch ich noch solange mit verdünntem (70 %) Alkohol aus, bis das anfangs braungelbe Filtrat fast farblos ablief, und trocknete bei gewöhnlicher Temperatur. Bei einer Veraschung konstatierte ich einen Rückstand von 5 %, den ich auf 0,5 und zuletzt auf 0,1 % herabdrücken konnte durch ein mehrmaliges Wiederauflösen in Ammoncarbonat, Filtrieren und erneutes Fällen mit Alkohol.

Dass hier mit grossen Substanzverlusten zu rechnen war, ist wohl einleuchtend.

Den zuletzt erhaltenen Niederschlag löste ich nochmals in Ammoncarbonat auf und dunstete auf dem Wasserbade, unter beständigem Zuträufeln von Ammoniak, bis zur Bildung einer Krystallhaut ein.

Dieser Prozess ist sehr schwierig und kompliziert; ein genaues Einhalten der Temperatur ist unbedingt erforderlich, ein zu starkes Erwärmen kann das ganze Präparat verderben. Ich trocknete in einem, auf 70° gehaltenen, grossen Trockenofen. Nach zwei Tagen zeigte sich eine dünne Krystallhaut. Ich liess den Ofen erkalten und beobachtete, dass sich am folgenden Tage eine reichliche Menge von bronzeglänzen-

den Schüppchen abgeschieden hatte, die vereinzelt Krystallform zeigten, aber sonst eine krystallinische Masse darstellten. Ich goss die Mutterlauge ab und trocknete auf Fliesspapier. Die Masse liess sich zu einem schwarzblauen Pulver zerreiben.

Um einerseits ein einheitliches Präparat zu haben, um andrerseits auch das Ausgangsmaterial für die Weiterbehandlung zu erhalten, trocknete ich bei 70° bis zur Gewichtskonstanz. Nach etwa 8 Tagen war keine wesentliche Gewichtsabnahme mehr zu beobachten. Das Präparat hatte eine violettbraune Farbe und einen glänzenden Bruch. Eine qualitative Prüfung ergab das Vorhandensein von NH_3 und einer Säure, die Kayser Lokaonsäure genannt hat; welche Bezeichnung ich beibehalten werde.

Bevor ich an die eigentliche Untersuchung der Ammonverbindung ging, stellte ich zunächst einmal den Ammoniakgehalt fest.

Eine gewogene Menge (2 g) löste ich in Wasser, setzte Natronlauge zu und erhitzte langsam und gleichmässig eine halbe Stunde lang. Die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe fing ich in einer Vorlage auf, die mit 50 ccm $^1/_{10}$ N-Schwefelsäure beschickt war. Durch Zurücktitrieren der Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N-Kalilauge erkannte ich den Ammoniakgehalt. Ich machte selbstverständlich mehrere Bestimmungen, fand aber fast immer das gleiche Resultat. (NH_3 auf N umgerechnet.)

1,6% 1,56% 1,53% 1,56%.

Da ich bei drei angestellten Stickstoffbestimmungen durch Verbrennung auch 1,55%, 1,58% 1,53% fand, so war damit einesteils erwiesen, dass ich eine gleichmässige und einheitliche Substanz vor mir hatte, als auch andernteils war mir aufs Neue bestätigt,

dass die Ursubstanz, die freie Lokaonsäure, keinen Stickstoff enthält.[1])

Die C- und H-Bestimmungen dieser Mono-ammonverbindung ergaben:

C = 49,90 50,27 50,08
H = 5,37 5,23 5,32.

Kayser hatte gefunden:

C = 50,66 50,52
H = 5,17 5,16 und die Formel $C_{42}H_{47}O_{27}NH_4$ aufgestellt, während ich die Formel $C_{42}H_{45}O_{25}NH_4$ berechnete.

Einen recht interessanten Fall kann man beobachten, wenn man die Monoammonverbindung fein pulvert, mit NH_3 betupft und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Der Körper wird heller — er nimmt eine violett-blaue Farbe an — und besitzt ein viel kräftigeres Färbevermögen.

Bei Ammoniakbestimmungen fand ich (NH_3 auf N umgerechnet.)

3,1% 3,16% 3,09%.

Es hatte sich also eine gleiche Menge NH_3 angelagert, aus der Monoammoniumverbindung war eine Diammoniumverbindung entstanden von der Formel: $C_{42}H_{44}O_{25}(NH_4)_2$. Stickstoffbestimmungen durch Verbrennung ergaben gleiche Resultate —. Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie verliert schon bei 40° Ammoniak.

Mit Hilfe dieses Diammonsalzes habe ich eine Blei- und eine Bariumverbindung hergestellt; beide waren von tiefblauer Farbe und lösten sich in Wasser und Alkohol, man konnte deshalb durch gutes Auswaschen ein reines Präparat gewinnen.

[1]) cfr. pag. 16.

Bis jetzt war es mir also gelungen, durch eine geeignete Behandlung den organischen Farbstoff von den anorganischen Verunreinigungen nach Möglichkeit zu trennen und ihn an Ammoniak, in Form eines Mono-ammoniumsalzes, zu binden. Nun war das Ammoniak abzuspalten. Ich wog mir eine bestimmte Menge des Salzes ab, löste in Wasser und versetzte mit einer zur Bildung von Ammonoxalat berechneten Menge Oxalsäure.

Es entstand ein tiefblauer Niederschlag, den ich solange mit warmem Wasser auswusch, bis ich keine Oxalsäurereaktion mehr erhielt und das Filtrat nur noch schwach gefärbt war.

Herr Professor Dr. Medicus hatte mir vorgeschlagen, an Stelle der Oxalsäure Salzsäure zum Abspalten zu benützen. Ich folgte dem freundlichen Rate, gelangte auch viel schneller zum Ziele, da sich das entstehende Ammoniumchlorid leicht auswaschen liess; ich musste aber doch einsehen, dass Salzsäure eine für diese Behandlung nicht recht geeignete Säure sei. Ich habe deshalb hier, wie später bei ähnlicher Gelegenheit — in vollem Einverständnisse des Herrn Professors — wieder Oxalsäure genommen, wenn auch die Arbeit stets viel zeitraubender und mühseliger war.

Den Niederschlag — die Lokaonsäure[1]) — trocknete ich bei 70°.

Lokaonsäure stellt eine blauschwarze Masse dar, die durch Druck Metallglanz annimmt.

Die Untersuchung ergab, dass die Substanz stickstoffrei war, und dass sich der Aschengehalt auf ein Minimum reduziert hatte.

Die Verbrennungen ergaben:

---

[2]) Cloëz und Guignet nannten ihn „Lokain".

C = 50,30 50,60 50,43
H = 3,58 3,96 3,87,

woraus ich die Formel: $C_{42}H_{46}O_{25}$ berechnete.

Kayser hatte gefunden:

C = 50,96 50,87 51,00
H = 4,9 5,0 5,10,

was für seine aufgestellte Formel: $C_{42}H_{48}O_{27}$ stimmt.

Lokaonsäure ist in keinem der bekannten Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, Äther, Benzol löslich. Aber eine sehr verdünnte Alkali- oder Ammoniaklösung löst sie mit tiefblauer Farbe auf.

Diese Farbe kann durch Reduktionsmittel (H_2S, Zinnchlorür) in eine blutrote umgewandelt werden, die aber an der Luft sehr bald in eine rein grüne übergeht.

Das Spektrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure zeigt, bei grosser Verdünnung, völlige Absorption von rot und gelb, während im übrigen Teil des Spektrums keinerlei Absorption auftritt.

Spaltung der Lokaonsäure.

Wir haben jetzt gesehen, wie sich die Lokaonsäure Basen gegenüber verhält; sie bildet mit Schwermetallen Salze, die wasserlöslich sind, und mit Ammoniak eine Mono- und eine Diammoniumverbindung. Wie verhält sie sich anderen, stärkeren Säuren gegenüber?

Zunächst ihr Verhalten Schwefelsäure gegenüber.

Die Monoammonverbindung wurde fein gepulvert und in viel Wasser gelöst. Die Lösung ging ziemlich langsam von statten. Hierzu wurde eine sehr verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) hinzugefügt, und das

Ganze ein bis zwei Stunden lang im Wasserbade, unter beständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes, erwärmt. Dann liess ich erkalten, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Nach einigen Stunden hatte sich ein grün- bis braunschwarzer, voluminöser Niederschlag abgeschieden, während die darüberstehende Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hatte.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange ausgewaschen, bis seine anfangs grüne Farbe in violett überging, bis er anfing, schleimig zu werden, und die Poren des Filters derart verstopfte, dass die Flüssigkeit nicht mehr hindurchdringen konnte. Die Schwefelsäure war zum grössten Teile, aber noch nicht ganz entfernt.

Ich löste den Niederschlag, den Kayser Lokansäure genannt,[1]) in Ammoniak auf, d. h. ich stellte das Ammonsalz dar, das sich dann wiederum mit Oxalsäure in oxalsaures Ammon und freie Lokaonsäure umsetzte. Hierbei verfuhr ich wieder, wie schon oben erwähnt: ich goss die Ammonverbindung in dünnem Strahle in die konzentrierte Oxalsäurelösung hinein und zwar wartete ich immer mit einem neuen Zusatz, solange bis der vorige völlig ausgeschieden war. Ein blau-violetter, pulvriger Körper schlug sich nieder, der nach wiederholtem Auswaschen mit lauwarmem Wasser bei genau 70° getrocknet wurde.

In dem Filtrate war ein, weiter unten zu besprechender, Körper, ein Zucker, gelöst, den Kayser Lokaose[2]) genannt hat.

---

[1]) B XVIII 3421. Cloëz und Guignet nannten ihn Lokaetin.
[2]) B XVIII 3421.

Untersuchung der Lokansäure.

Die getrocknete Lokansäure stellte ein violettschwarzes krystallinisches, unter Druck Metallglanz annehmendes Pulver dar, das sich in Alkohol, Äther und Chloroform nicht löste, jedoch von Alkalien leicht und mit violett-blauer Farbe aufgenommen wurde. Bei sehr starker Verdünnung geht diese Färbung in rosa über.

Ähnlich wie bei der Lokaonsäure liessen sich Baryum- und Bleisalze, ebenso eine Monoammonverbindung — eine kupferglänzende, wasserlösliche Masse — aber keine Diammonverbindung darstellen.

Die Analysen der Lokansäure ergaben:

C =	53,50	53,30	53,00	53,19
H =	5,15	4,90	4,96	5,08,

auf Grund deren ich die Formel $C_{36}\,H_{36}\,O_{21}$ annahm.

Kayser fand:

C =	53,44	53,50	53,56
H =	4,59	4,43	4,62

und berechnete die Formel: $C_{36}\,H_{36}\,O_{21}$.

Guignet hat seinerzeit (1872) ermittelt:

C =	54,595	54,62	55,10
H =	4,407	4,41	4,06
O =	40,998	40,97	40,84
	100,—	100,—	100,—

und zuerst folgende provisorische Formel aufgestellt:

$$C_{18}\,H_8\,O_{10},$$

die er nach Kayser später in

$$(C_9H_8O_5)^{x\,1)}$$

umwandelte.

[1]) Dieser Berechnung waren die alten Atomgewichte zugrunde gelegt. Auf die heute geltenden Atomgewichte umgerechnet, lautet die Formel: $C_{36}H_{32}O_{20}$.

Die Unterschiede sind jedenfalls — wie auch Kayser annimmt — darauf zurückzuführen, dass das Auswaschen des Lokansäureniederschlages mit so grossen Schwierigkeiten verbunden ist, dass ein völliges Entfernen des schwefelsauren Ammons zur Unmöglichkeit gemacht wird.

Wenn man Lokansäure bei einer höheren Temperatur trocknet (z. B. bei 120°), so gibt sie Wasser ab, ohne ihre sonstigen Eigenschaften (Farbe oder Löslichkeit) einzubüssen.

Das Spektrum der wasserlöslichen Verbindungen der Lokansäure zeigt in frisch bereiteten, stark verdünnten Lösungen völlige Absorption von gelb und gelbgrün.

Die weiteren Eigenschaften der Lokansäure, besonders ihr Verhalten anderen Säuren und konzentrierten Alkalien gegenüber, wird weiter unten besprochen werden.

Untersuchung der Lakaose-Rhamnose.

Ich komme jetzt auf das Filtrat von der Lokansäure zurück, das, wie schon vorausgenommen, einen Zucker gelöst enthält.

Die von der Behandlungsweise herrührende Schwefelsäure wurde mittels Baryumkarbonats entfernt. Dies nahm sehr lange Zeit in Anspruch. Ein mässiges Erwärmen der Flüssigkeit war von Vorteil. Aber erst nach wochenlangem Stehen, unter öfterem Umschütteln, war die Lösung schwefelsäurefrei und konnte weiter untersucht werden.

Das vollständige Entfernen der Schwefelsäure ist unbedingt nötig, da die geringsten Spuren dem Zucker verhängnisvoll werden, ihn gelb und braun färben

können. Ein zu starkes Schütteln ist auch von Nachteil, weil dann eine Art Emulsion entsteht (vielleicht die Bildung eines Baryumsaccharats?) und sich das mit überschüssigem Baryumkarbonat vermischte Baryumsulfat selbst nach längerem Stehen nicht mehr klar abzusetzen vermag. Für die Menge und die Güte des zu erhaltenden Zuckers ist also die Art und Weise der Schwefelsäureentfernung von grösster Bedeutung.

Das Filtrat wurde eingedunstet — die Temperatur ward durchweg auf 40° gehalten — der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge Alkohols versetzt. (In reinem Alkohol löst sich der Zucker nicht.) Es blieb alles in Lösung, mit Ausnahme einiger flockiger Ausscheidungen, die als Verunreinigungen zu betrachten waren, und von denen abfiltriert wurde.

Nach dem Verjagen des Alkohols wurde mit viel Wasser verdünnt und mittels feiner, chemisch-reiner Tierkohle geklärt. Die krystallhelle Flüssigkeit wurde langsam bis fast zur Trockne eingedunstet — höhere Temperaturen habe ich prinzipiell vermieden — mit Alkohol versetzt, sodass der Zucker gerade in Lösung blieb, und über Chlorcalcium zur Krystallisation hergestellt.

Nach einigen Tagen hatte sich eine reichliche Menge klarer, nadelförmiger Krystalle abgeschieden. Sie waren noch eine Spur gelblich gefärbt, welche Färbung aber, trotz mehrmaligen Klärens und Umkrystallisierens, nicht ganz zu entfernen war.

Dieses Produkt hat Kayser Lokaose genannt; es ist ein Zucker, der sich von Glukose vor allem durch ein ungefähr nur halb so grosses Reduktionsvermögen unterscheidet, was ich aus zahlreichen

Gehaltsbestimmungen mit Fehling'scher Lösung ersehen habe.

Nach Allihn reduzieren 100 mg Glukose 195 mg Kupfer; ich fand, dass 100 mg des isolierten Zuckers nur 94,8—94,9 mg Kupfer reduzierten. Kayser hat 95,6, 95,1 mg ermittelt.

Die Verbrennungen ergaben:

C =	39,40	39,30	39,29
H =	6,80	6,73	6,70

Kayser hatte gefunden:

C =	39,72	39,60
H =	6,85	6,90

und eine Formel $C_6 H_{12} O_6$ berechnet.

Er dachte sich die Einwirkung der Schwefelsäure folgendermassen, was er durch das Anführen zahlreicher Untersuchungen bekräftigte:

$$C_{42} H_{48} O_{27} = C_{36} H_{36} O_{21} + C_6 H_{12} O_6$$

Lokaonsäure = Lokansäure + Lokaose.

Diese Formel kann nicht ganz richtig sein, da bei der Spaltung Hydrolyse stattfindet.

Auf freundliches Anraten von Herrn Professor Dr. Medicus unterwarf ich den Zucker einer nochmaligen Klärung und Umkrystallisierung und stellte Versuche mit Phenylhydrazin an.

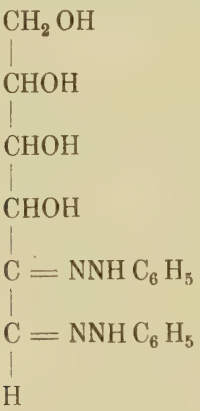
Ich löste in Wasser, setzte etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzu und erwärmte gleichmässig und nicht zu stark. Nach einiger Zeit hatten sich schöne, goldgelbe Krystalle ausgeschieden; ich löste in Wasser, dem etwas Pyridin beigegeben war, und filtrierte von dem nicht gebundenen Phenylhydrazin ab, das in dieser Mischung unlöslich ist. Diese Behandlung wiederholte ich noch öfters, um ein völlig reines, einheitliches Präparat zu erhalten.

Dann trocknete ich die Krystalle auf Fliesspapier und später im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz.

Die ausgeführten Verbrennungen ergaben:

C = 60,10% 59,82%
H = 6,80% 7,08%
N = 16,30% 16,55%.

Das Glukosazon hat die Formel:



zusammengezogen: $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das Molekulargewicht ist demnach: 358.

Hieraus berechneten sich folgende Prozente:

C = 60,30 gefunden 60,10
H = 6,50 „ 6,80
N = 15,60 „ 16,30.

Demnach sprächen alle Resultate, mit Ausnahme des Stickstoffs, für eine Glukose. Dem entgegen steht aber das, schon oben erwähnte, geringere Reduktionsvermögen und ein niedererer Schmelzpunkt. Glukosazon hat 203°—204°, während ich 156°—157° gefunden.

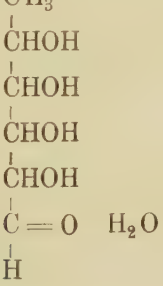
Bei einer zweiten Isolierung, wo grössere Mengen zur Verfügung standen, habe ich den Zucker einer

viermaligen Umkrystallisation unterwerfen können. Die wasseralkoholische Lösung habe ich in einen Schwefelsäureexsiccator gestellt. Nach vier Wochen hatten sich schöne, wohlausgebildete Krystalle ausgeschieden, die ich näher untersuchte. Sie waren monoklin-sphenoïdisch, ihr Schmelzpunkt lag zwischen 93° und 94°. Ich stellte wieder Verbrennungen an und fand C = 39,51 %, H = 7,98 %, woraus ich die Formel $C_6H_{12}O_5$ berechnete. Ebenso bildete ich ein Osazon. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 180° und 181°. Ich konnte das Osazon aus Äther umkrystallisieren und auf diese Weise ganz rein darstellen. Bei der ersten Isolierung und Osazonbildung war vielleicht trotz peinlichsten Arbeitens noch etwas ungebundenes Phenylhydrazin zurückgeblieben, das den Schmelzpunkt so herabgedrückt hat, — denn Phenylhydrazin schmilzt bereits bei 23° — und von Einfluss auf C- und H-Gehalt gewesen ist. Die Verbrennungen ergaben:

C = 62,60 H = 6,80 N = 15,78 16,09.

Nach Groth[1]) haben die **Rhamnose**krystalle das gleiche Aussehen, gleiche Krystallform und gleichen Schmelzpunkt.

Rhamnose gehört zu den Methylpentosen. Seinem Monohydrat kommt die Formel zu:

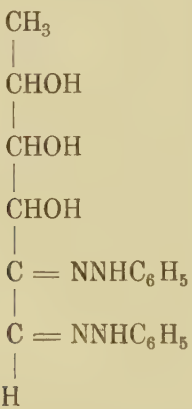


[1]) P. Groth, Chem. Krystallographie, Leipzig (Engelmann) 1910.

oder zusammengezogen: $C_6H_{12}O_5H_2O$. Sein Gehalt an C, H und O demnach:

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,56	C = 39,51
H = 7,70	H = 7,98
O = 52,74	O = 52,41.

Das Rhamnosazon hat die Formel:



oder zusammengezogen $C_{18}H_{22}N_4O_3$, also ein O weniger als das Glucosazon, sein Molekulargewicht demnach: 342. Darnach würden sich folgende Berechnungen ergeben:

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,00	62,60
H = 6,70	6,80
N = 16,30	16,09
O = 14,00	14,51.

Ich bestimmte auch das optische Drehungsvermögen des Zuckers. Er drehte rechts und zwar eine 5% Lösung in einem 220 mm-Rohr 0,2°, das

entspricht auf die Einheit[1]) umgerechnet 8,2°. Rupe[2]) gibt für Rhamnose $\alpha_D = 8{,}07^0$ an.

Hiermit dürfte wohl eindeutig bestimmt sein, dass von Lokaonsäure Rhamnose abgespalten wurde, dass also Lokaose mit Rhamnose identisch ist. Nachdem ich jetzt den Zucker als Rhamnose erkannt, folgte ich einmal Maquenne[3]), der zur Charakterisierung der wichtigsten Zuckerarten vorgeschlagen hat, die Osazonbildung unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen.

Ich erhitzte 1 g Rhamnose eine Stunde lang mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung, welche 40 g Phenylhydrazin und 40 g Eisessig in 100 ccm enthält, auf 100°. Nach etwa einer halben Stunde entstand ein Niederschlag und die Ausbeute des bei 110° getrockneten Osazons betrug 0,14 g, Maquenne gibt 0,15 g an.

Konstitution der Lokaonsäure.

Lokaonsäure gehört demnach zu den Glykosiden, zu denjenigen organischen Verbindungen, die durch verdünnte Säuren in einen Zucker und in einen oder mehrere andere Körper zerlegt werden. Der reine Farbstoff, die Lokaonsäure, zerfällt unter der Ein-

[1]) Spezifische Drehung eines Körpers nennt man den Winkel, um welchen der Analysator gedreht werden muss, wenn das Rohr eine 1 dm lange Flüssigkeitsschicht birgt, welche in jedem ccm ein Gramm drehenden Stoff enthält.

[2]) Chemie der n. Farbstoffe S. 40.

[3]) Léon Gervais Marie Maquenne, Dr. ès-sc, erst Prof. d. Chemie am Coll. Chaptal in Paris, dann Prof. d. Pflanzenphysiologie am Museum d'hist. nat. im Jardin des Plantes in Paris, geboren in Paris 1853. Sein Werk: Emploi de la phenylhydrazine à la détermination des sucres. Paris C. R. 112, 1891.

wirkung von verdünnter Schwefelsäure in Rhamnose und in Lokansäure.

Xantorhamnin und Quercitrin sind ähnliche Körper; beide spalten Rhamnose ab, und zwar folgendermassen:

Xantorhamnin + Wasser = Rhamnetin + Rhamnose

$$C_{22}H_{24}O_{12} + H_2O = C_{16}H_{12}O_7 + C_6H_{14}O_6.$$

Quercitrin + Wasser = Quercitin + Rhamnose.

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6.$$

Ich hatte auch einmal versucht, auf Anraten von Herrn Professor Dr. Medicus, die Spaltung der Lokaonsäure in Lokansäure und Rhamnose quantitativ durchzuführen.

Trotz peinlichsten, wochenlangen Bemühens war es mir nicht möglich, ein brauchbares Resultat zu erhalten. Bei dem unbedingt nötigen Filtrieren, Auswaschen, Reinigen durch Umkrystallisieren und Klären mittels Tierkohle waren Verluste unvermeidlich.

Weitere Untersuchungen der Lokansäure.

Ich ging den Untersuchungen nach, die Dr. Kayser[1]) mit der Lokansäure angestellt hat. Ich hatte oben schon erwähnt, dass sich Lokansäure Alkalien gegenüber eigentümlich verhält.

In einer konzentrierten Kalilaugelösung (1 : 1) löst sich beim Erwärmen die Lokansäure auf. Man muss allerdings die Einwirkung ziemlich lang fortsetzen, und sehr stark — doch nicht bis zum Sieden — erhitzen. Ich folgte genau dieser Vorschrift und goss dann die braunrote Lösung in etwa die zehnfache Menge — und zwar heissen Wassers, um eine eventuelle Ausscheidung zu vermeiden. Nach dem Er-

[1]) B XVIII 3427.

kalten filtrierte ich und übersättigte darauf schwach mit Salzsäure. Nach kurzer Zeit schieden sich braunrote Flocken ab, die ich auf einem Filter sammelte. (Vergl. S. 33.) Ein langes Auswaschen mit heissem Wasser war nötig, um den Niederschlag alkalifrei zu bekommen.

Phloroglucin.

Das Filtrat behandelte ich nach der Hlasiwetz[1])-Pfaundlerschen[2]) Methode[3]), und es gelang mir, Krystallblättchen zu erhalten, die nichts anderes als Phloroglucin waren, was ich aus Identitätsreaktionen und aus drei angestellten Verbrennungen erkannte. Die wässrige Lösung wurde auf Zusatz von Eisenvitriol blauviolett gefärbt, Fehlingsche Lösung wurde, besonders in der Wärme, reduziert. Mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit wurde der, von Weselsky[4]) als für Phloroglucin charakteristische, zinnoberrote Niederschlag von Azobenzolphloroglucin[5]) erhalten.

Phloroglucin krystallisiert mit zwei Mol. Wasser; es verliert sein Krystallwasser beim Trocknen bei 100°.[6])

Ich trocknete bei dieser Temperatur mein isoliertes Phloroglucin und bestimmte C und H. Ich fand:

---

[1]) Heinr. Hermann Hlasiwetz, Prof. der Chemie in Innsbruck und Wien, geb. 1825 in Reichenberg, gest. 1875 in Wien. Sein Werk: Über Phloroglucin und Phloretin. Lieb. Ann. XVII.

[2]) Leopold Pfaundler, geb. 1839 in Innsbruck. Professor der Physik in Innsbruck und Graz. Lebt in Graz.

[3]) H. f. prakt. Chemie (1864) 560. Schützenberger. Traité d. mat. colorantes Bd. II. 436.

[4]) Philipp Weselsky, Prof. der Chemie in Wien, geb. 1828 in Saar (Mähren) gest. 1889 in Wien. Seine Arbeit: Derivate des Phloroglucins. Lieb. Ann. 162 (1872).

[5]) B VIII 967. IX 216.

[6]) Beilstein II 1018.

C = 56,73 56,68 56,85
H = 4,80 4,83 4,75.

Die Berechnungen für Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ ergaben:

C = 57,10
H = 4,79.

Kayser[1]) hat sein isoliertes Phloroglucin noch einmal umkrystallisiert und es mitsamt seinem Krystallwasser verbrannt.

Er hat gefunden: Berechnet: $(C_6H_3(OH)_3 + 2\,H_2O)$
C = 44,35 C = 44,40
H = 6,02 H = 6,18.

Delokansäure.

Den, in rotbraunen Flocken ausgefallenen und gut ausgewaschenen, Niederschlag löste ich in siedendem Alkohol und filtrierte nochmals. Nach dem Verdunsten des Alkohols verblieb ein tiefschwarzer, pulveriger Körper, der unlöslich in Wasser war, aber von Alkalien mit kirschroter Farbe aufgenommen wurde.

Kayser hat dem Körper den Namen Delokansäure[2]) gegeben, ihn bei 70° getrocknet und seinen Prozentgehalt an C und H bestimmt:

C = 63,00 62,89 62,80
H = 3,34 3,29 3,39.

Seine, für Delokansäure aufgestellte, Formel lautet: $C_{15}H_9O_6$.

Ich fand folgende Zahlen:

C = 62,58 62,60 62,49
H = 3,40 3,41 3,38

und berechnete: $C_{12}H_8O_5$.

[1]) B XVIII 3427 und VIII 967.
[2]) B XVIII 3427.

Mit dieser Angabe der Verbrennungsresultate hören die Arbeiten Kaysers auf.

Behandlung der Lokansäure mit verdünnter Salpetersäure.

Eine abgewogene Menge Lokansäure wurde aufs Feinste zerrieben, in warmem Wasser suspendiert und mit verdünnter Salpetersäure (1 : 10) im Wasserbade digeriert. Nach einigen Stunden hatte sich fast alles mit einer sehr klaren, braunroten Farbe gelöst. Der Rückstand war ein schwarzes, ganz mürbes Pulver. Kayser hat sich diesen Körper für spätere Untersuchungen vorbehalten. Ich stellte durch Wägung fest, dass der Rückstand ungefähr 20% der angewandten Lokansäure ausmachte. Von 10 g Substanz waren 2,19 g ungelöst geblieben. Hier ist der erste Unterschied zwischen Kaysers Untersuchungen und den meinigen. Kayser behauptet, das schwarze Pulver sei durch die Einwirkung der Salpetersäure entstanden, während ich beobachtete, dass der Körper von der Salpetersäure nicht gelöst werden konnte und deshalb zurückblieb.

In konzentrierter Salpetersäure (1,4) löst sich der Rückstand, nach halbstündigem Digerieren, restlos auf. Ich vereinigte deshalb die beiden gleichgefärbten Lösungen, verdünnte mit Wasser, filtrierte und dunstete ein. Nachdem alle überschüssige Salpetersäure verjagt war, trocknete ich auf dem Wasserbad und später im Trockenschrank. Der zuerst rotbraune, harzige Rückstand verwandelte sich bei längerem Trocknen in ein braunschwarzes, zerreibliches Pulver, das jedoch jedes Versuches, es in ein geeignetes Lösungsmittel zu bringen, aus dem es umkrystallisiert werden könnte, spottete. Alle Lösungsmittel habe ich pro-

biert: Alkohol, Äther, Chlorofom, Pyridin, Benzol, (in dem es völlig unlöslich) Benzin, Ligroin — ohne Erfolg. Immer lösten sich die Verunreinigungen zuerst und schieden sich schnell wieder mit aus. Eine Reinigung schien ausgeschlossen.

Endlich, nach wochenlangem Probieren, gelang es mir, ein reines Präparat auf folgende Weise zu erhalten:

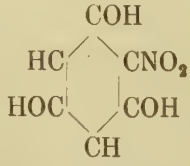
Ich suspendierte das getrocknete und fein verteilte Pulver in Benzol und setzte tropfenweise Alkohol bis zur vollständigen Lösung hinzu. Durch einen Überschuss von Benzol wurde ein Körper ausgefällt, während die Verunreinigungen in Benzol blieben. Durch mehrmaliges Wiederholen des Prozesses erhielt ich ein einheitliches, braunrot gefärbtes Präparat.

Ich trocknete im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz und bestimmte den Schmelzpunkt. Er lag zwischen 203°—204°. Darauf suchte ich den Prozentgehalt an C, H und N zu konstatieren und erkannte, dass die gefundenen Werte auf ein Mononitrophloroglucin hinwiesen.

Die Verbrennungen ergaben nämlich:

C =	42,38	42,03
H =	3,08	2,96
N =	8,40	8,30.

Herr Professor Dr. Medicus hatte die Liebenswürdigkeit, aus diesen Zahlen die Formel zu berechnen: $C_6H_5NO_5$, oder aufgelöst:



Nitrophloroglucin. [1])

[1]) Es ist klar, dass die Lösung der Lokansäure mittels kon-

Darstellung des Nitrophloroglucins aus Phloroglucin.

Um die Natur des Nitrophloroglucins zu erkennen und um zu kontrollieren, ob mit ihm mein isolierter Körper identisch ist, was Schmelzpunkt, Aussehen, Krystallform usw. anlangen, habe ich auf freundliches Anraten von Herrn Professor Dr. Medicus das Nitrophloroglucin einmal künstlich dargestellt. Ich verschaffte mir chemisch reines, diresorcinfreies Phloroglucin und erwärmte eine abgewogene Menge mit verdünnter Salpetersäure. Nach einiger Zeit wurde die Lösung rot und später braunrot. Ich liess erkalten und stellte zur Kristallisation hin; es schieden sich bald feine, rosagefärbte Krystallnadeln ab, die ich trocknete und analysierte. Ich fand einen sehr geringen Stickstoffgehalt, viel zu wenig für eine Mononitroverbindung; es war also nur eine flüchtige Nitrierung oder Oxydation eingetreten.

Ich schlug weitere Literatur[1]) nach und fand in einem alten Bande der Annalen[2]) einige kurze Anhaltspunkte.

Hlasiwetz berichtet dort, dass die Darstellung garnicht leicht, dass auf eine ganz gleichmässige Erwärmung und später auf eine, sich immer gleich bleibende, Temperatur zu achten sei, widrigenfalls nie eine Nitrierung, sondern eine Oxydation, eine Verwandlung in Oxalsäure und dergl. eintreten würde. Eine nähere Temperaturangabe war nicht gemacht.

zentrierter Salpetersäure nicht ohne teilweisen Zerfall des Moleküls vor sich gehen kann, dass eventuell ein Ring oder eine Kette gesprengt werden müssen. Phloroglucin ist abgespalten worden und hat mit der Salpetersäure eine Mononitroverbindung gebildet, während sich gleichzeitig Kohlensäure- und Wasserstoffgas entwickelten und Oxalsäure durch Oxydation entstand.

[1]) Beilstein II 1021.

[2]) Ann. 119, 200.

Wie ich aus Vorversuchen ersehen, war ein Sieden der Flüssigkeit unter allen Umständen zu vermeiden.

Phloroglucin mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, wird unter lebhaftem Verpuffen und unter Entwicklung rotbrauner Dämpfe zerstört. Ein braunschwarzes, moderiges Pulver bleibt zurück, das keinen Schmelzpunkt mehr besitzt und das unmöglich in eine Krystallform zu bringen ist.

Ein brauchbares Präparat erhielt ich schliesslich auf folgende Weise:

In einem grossen Becherglase erwärmte ich Wasser auf 80° und liess in dies ein Reagensrohr eintauchen, in dem sich eine konzentrierte Lösung von Phloroglucin in verdünnter, etwa mehr als der berechneten, Salpetersäure befand. Ich hielt genau die Temperatur inne. Nach dreistündiger Erwärmung liess ich langsam in dem Wasserbade erkalten. Am nächsten Morgen hatten sich sehr schöne, rubinrote Krystalle abgeschieden, die ich sorgfältig trocknete, noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisierte und im Exsiccator stehen liess.

Die Krystalle zeigten keine grosse Beständigkeit, schon im Exsiccator wurden sie nach einiger Zeit missfarben und schliesslich gelbrot und nahmen das Aussehen des von mir isolierten Körpers an. Bei einem Trocknen bei 100° ging diese Veränderung in wenigen Stunden vor sich; sie wird jedenfalls durch Krystallwasserabgabe hervorgerufen.

Ich krystallisierte deshalb noch einmal um und stellte den Wasserverlust durch Wägen fest. 3,26 g Substanz verloren 0,299 g an Gewicht; das sind 9,17 %.

Da die Verbrennungen ergaben, dass wirklich ein Mononitrophloroglucin vorlag, so ist damit erwiesen, dass

der Körper mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiert, was auch Beilstein[1]) bestätigt.

Der Schmelzpunkt des krystallwasserhaltigen lag zwischen 189—191°, der des getrockneten Präparates bei 205°.

Ich hatte wie schon oben erwähnt, für mein isoliertes und getrocknetes Nitroprodukt 203°—204° gefunden.

Nitrophloroglucin besitzt einen angenehm aromatischen, an Nitrobenzol erinnernden, Geruch.

Behandlung der Lokansäure mit Schwefelsäure.

Lokansäure wurde auch mit Schwefelsäure behandelt, worin sie sich unter Erwärmen mit kirschroter Farbe löste. Es war deshalb Eiskühlung nötig. In Wasser gegossen, schieden sich grosse Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Durch Binden an Ammoniak und wieder Abspalten mittels Salzsäure erhielt ich ein reines Präparat, das — bei 100° getrocknet — ein rotes Pulver[2]) darstellte. Kayser glaubt durch Verbrennungen und andere Beobachtungen nachgewiesen zu haben, dass die Schwefelsäure der Lokansäure fünf Mol. Wasser zu entreissen vermag. Eine weitere Bedeutung hat dieses Präparat nicht, das selbstverständlich grundverschieden von dem ist, das man durch Reduktion des Lokao erhält. Es kann zum Beispiel nie mehr seine grüne Farbe wiedererlangen.[3])

[1]) Beilstein II 1021.

[2]) B XVIII 3426.

[3]) Schützenberger, Tr. des mat. col. (1867) II 502. Le rouge, ainsi formé par oxydation, n'est pas le même que celui que donnent les réducteurs; car il ne peut. plus régénérer le vert comme le dernier.

Die Delokansäure.

Auf dieses Endprodukt der Kayser'schen Untersuchungen habe ich natürlich mein Hauptaugenmerk gerichtet, den Körper näher geprüft und ihn, zwecks weiterer Analyse, in eine geeignete Form zu bringen versucht — doch ohne Erfolg. Ein 12stündiges Erhitzen mit Eisessig, ein Acetylieren und sogar auch ein Methylieren verliefen resultatlos. Bevor ich letzteres tat, d. h. bevor ich durch Methyleinführung die Anzahl der OH-Gruppen zu ermitteln suchte, stellte ich erst einmal fest, ob in der Delokansäure bereits derartige Komplexe — Methoxylgruppen — vorhanden sind. Zur Vorübung machte ich Bestimmungen mit Präparaten von bekannter Anzahl Methoxylgruppen wie Guajacolum

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

mit einer, Guajacolum carbonicum

$$\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.O \\ CH_3.O.C_6H_4.O \end{matrix} > CO$$

mit zwei solcher Gruppen.

Ich benutzte die S. Zeisel'sche Methode, modifiziert von Benedikt und Grüssner,[1]) und erhielt gute Resultate; sie differierten gewöhnlich um 5—6%. Aus mehreren Bestimmungen habe ich ersehen, dass sowohl Lokansäure wie Delokansäure eine Methoxylgruppe enthalten, was in der Hinsicht von Interesse ist, dass sich die fragliche Gruppe nicht am Phloroglucin befinden kann, sondern am anderen Ringe sein muss, sonst wäre sie ja mit dem Phloroglucin abgespalten worden.

[1]) Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verbindungen. Berlin, (Springer) 1903. S. 488 ff.

Die Einführung von Methylgruppen in die Delokansäure sollte keinen Erfolg haben. Vorversuche mit Resorcin und Phenol lieferten gute Resultate. Ich folgte der Vorschrift von Ullmann und Werner, schüttelte die alkalische Lösung (KOH) mit Dimethylsulfat und liess stehen.

Mit einer wässrigen Lösung kam ich nicht zum Ziel; auf den Dimethylsulfatzusatz bildete sich das betreffende Kaliumsalz und die Delokansäure schied sich wieder aus, da sie ja in Wasser unlöslich ist. Ich löste deshalb in alkoholischer Kalilauge und stellte nach dem Dimethylsulfatzusatz und nach kräftigem Umschütteln beiseite. Die Säure blieb gelöst, konnte sich also einer eventuellen Methylierung nicht entziehen. Da ich aus Vorversuchen ersehen, dass Äther den braungefärbten Körper herauszulösen vermag, habe ich ausgeäthert, den Äther abdestilliert und getrocknet. Ich erhielt ein sehr feines, braunschwarzes Pulver, das ich jetzt auf Methoxylgruppen untersuchte. Ich fand aber doch nur wieder die eine, die schon vorhandene; es waren keine weiteren Methylgruppen eingeführt. Delokansäure enthält demnach keine OH-Gruppen.

Behandlung der Delokansäure mit Salpetersäure.

Die Delokansäure digerierte ich schliesslich noch mit mässig verdünnter Salpetersäure, eine Behandlung, die bei der Lokansäure einen so guten Erfolg hatte. Mit einer teilweisen Zerstörung der Delokansäure musste ich allerdings dabei rechnen.

Verdünnte Salpetersäure (1 : 10) griff das Präparat ebensowenig an, wie konzentrierte (Sp. G. 1,153), selbst nicht beim Erwärmen. Jedoch die Salpetersäure von dem spez. Gewicht 1,4 löste den Stoff unter lebhafter

Gasentwicklung mit rotbrauner Farbe vollständig auf. Um zu vermeiden, dass die Salpetersäure länger, als irgend nötig einwirkte, habe ich schnell, unter gelindem Erwärmen, gelöst und die Lösung sofort in warmes Wasser eingegossen. Es entstand momentan ein hellbrauner Niederschlag, der sich aber bald wieder löste. Ich dampfte ein und verjagte durch Zusatz heissen Wassers die Salpetersäure. Aus einer Vorprobe hatte ich ersehen, dass Äther den Farbstoff herauszulösen vermochte. Ich ätherte deshalb aus, destillierte den Äther ab und trocknete auf dem Wasserbad. Später nahm ich nochmal mit Wasser und Alkohol auf und liess auskrystallisieren. Nach kurzer Zeit hatten sich ganz feine orange-gelbe Nadeln abgeschieden, die ich vorsichtig von der Mutterlauge trennte und für sich noch einmal umkrystallisierte. Die Mutterlauge war eine braune, klebrige Masse, die nicht mehr weiter untersucht werden konnte; nur war in der wässerigen Lösung Oxalsäure deutlich nachzuweisen.

Die Nadeln wurden auf Ton und später bei 100° getrocknet; der Gewichtsverlust hierbei war bedeutend (36,7 %). Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C =	49,09 %	49,12	48,73
H =	4,45 „	4,02	3,55
N =	8,64 „	9,02	7,10[1])
O =	37,82 „	37,84	41,10

[1]) Da mir nur sehr geringe Mengen zu Stickstoffbestimmungen zur Verfügung standen, konnten die Resultate nicht ganz genau werden.

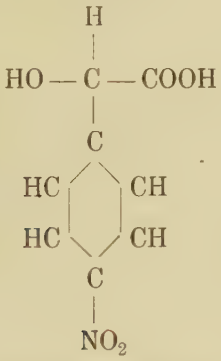
Das würde einen Körper von folgender Zusammensetzung ergeben: $C_8H_7NO_5$; oder aufgelöst:

$$C_6H_3(OCH_3)(NO_2)COOH.$$

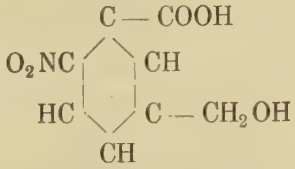
Da der Körper beim Erwärmen mit Natriumbikarbonatlösung deutlich Kohlensäureblasen entwickelt, so muss eine Carboxylgruppe vorhanden sein. Die NO_2- und die OCH_3-Gruppe sind durch Analyse gefunden worden. Der Körper schmilzt bei 129°.

Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_5$ sind 23 bekannt;[1]) von diesen können aber nur 3 in Frage kommen. Bei den anderen ist im Schmelzpunkt ein zu grosser Unterschied.

1. Nitromandelsäure: Schmp. 126°.[2])



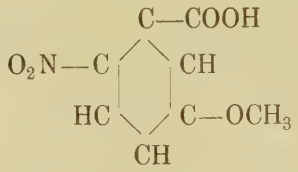
2. Nitroorthooxymethylbenzoesäure[2]). Schmp. 129°.



[1]) Beilstein II 1520—21. Richter (1910) I. gibt sogar 48 Verbindungen an.

[2]) Beilstein II. 1521 und B 22, 2355.

3. Nitrooxybenzoesäuremethyläther[1]). Schmp. 132°. Gelbe Nadeln.



Die letzte Verbindung:

(6) Nitro (3) Oxybenzolmethyläther (1) Carbonsäure dürfte, was Aussehen, Struktur und Schmelzpunkt anlangen, die grösste Ähnlichkeit mit dem isolierten Körper haben.

Zusammenfassung.

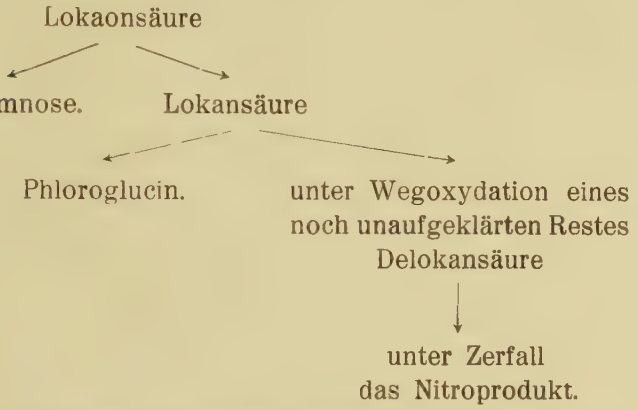
Meine Untersuchungen haben also ergeben, dass Lokao einen blauen Farbstoff — die Lokaonsäure — enthält, der an Kalk und Tonerde gebunden ist. Lakaonsäure ist ein Glykosid, das durch verdünnte Mineralsäuren in einen violetten Farbstoff, die Lokansäure und in einen Zucker — die Rhamnose — gespalten wird. Konzentrierte Salpetersäure zersprengt die Kette der Lokansäure und bildet, unter teilweiser Zerstörung, Mononitrophloroglucin.

Konzentrierte Kalilauge spaltet Lokansäure weiter in Phloroglucin und Delokansäure. Konzentrierte Salpetersäure löst Delokansäure unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung auf. Der Körper zerfällt teilweise. Eine Nitroverbindung kann noch isoliert werden. In der Mutterlauge ist bereits Oxalsäure

[1]) Beilstein II. 1521 und B **22**, 2355.

nachweisbar. Das Nitroprodukt ist, was Krystallform, Farbe, Struktur und Schmelzpunkt anlangen, wahrscheinlich der Methyläther der Nitrooxybenzoesäure. [1])

Das Ergebnis sei noch einmal schematisch dargestellt:



Aus den Verbrennungsresultaten lassen sich folgende Formeln für die einzelnen Körper und folgende Gleichungen aufstellen, nach denen sich aller Wahrscheinlichkeit nach die Vorgänge abspielen:

Monoammoniumsalz der Lokaonsäure	$C_{42}H_{45}O_{25}NH_4$
Diammoniumsalz der Lokaonsäure	$C_{42}H_{44}O_{25}(NH_4)_2$
Lokaonsäure	$C_{42}H_{46}O_{25}$
Rhamnose	$C_6H_{12}O_5$
Lokansäure	$C_{36}H_{36}O_{21}$
Phloroglucin	$C_6H_3(OH)_3$
Delokansäure	$C_{12}H_8O_5$.

Die Spaltung der Lokaonsäure erfolgte nach der Gleichung:

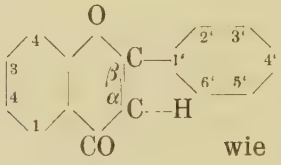
$$C_{42}H_{46}O_{25} + H_2O = C_6H_{12}O_5 + C_{36}H_{36}O_{21}$$

Lokaonsäure + Wasser = Rhamnose + Lokansäure.

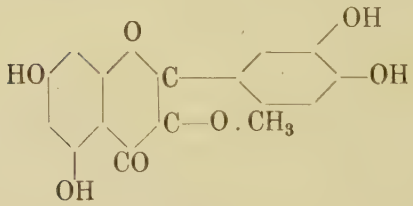
[1]) cf. pg. 44.

Für die weitere Spaltung sind einstweilen Gleichungen nicht aufzustellen.

Weil Lokao aus Rhamnusarten gewonnen wird und die Lokaonsäure Rhamnose abzuspalten vermag, ebenso, nach den sonstigen Spaltungsprodukten, wird man es in die Gegend der Gelbbeerenfarbstoffe stellen können. Wahrscheinlich ist die Lokansäure ein Abkömmling des Flavons:



wie das Rhamnetin:



doch wäre noch so manches aufzuklären. Ob dies noch möglich sein wird, da Lokao im Handel nicht mehr zu haben, ist leider sehr fraglich.

Praktische Verwendung des Chinagrüns.

Über die praktische Anwendung des Chinagrüns ist folgendes bekannt geworden:

Die Chinesen benutzen Lokao zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide.

Wenn man Lokao mehrere Tage mit kaltem Wasser digeriert und dann filtriert, so erhält man ein intensiv grünes Bad, das Baumwolle trübgrün färbt, aber der Wolle und Seide nur einen sehr schwachen,

gräulich grünen Ton verleiht, der schliesslich völlig der Färbung gleicht, die gewisse von Chinesen gefärbte Seidenarten besitzen.[1])

Persoz hat dann weitere Methoden angegeben: Um Seide intensiv zu färben, wird das Lokao fein gerieben und mit Wasser gemischt, dem eine Eisenvitriollösung und eine tiefgelbe Abkochung gerösteter Kive-Ho-Körner zugefügt ist. Die Seide wird wiederholt in das Gemisch getaucht, zwischendurch aber kräftig auf einem, mit Leinwand überzogenen, Tische geklopft und schliesslich im Schatten getrocknet.

Man kann den Farbstoff auch als Küpe, in reduzierter Form, auffärben; man gelangt so allerdings zu einem Blau und zu keinem Grün. Das lässt sich aber leicht abändern, indem man mit einem gelben Farbstoff (für Seide kommt Pikrinsäure in Betracht) nüanciert. Als Reduktionsmittel kann eine schwachsaure oder alkalische Zinnchlorürlösung [protoxyde d'étain hydraté $Sn(OH)_2$] benutzt werden.

Michel hat mit Lösungen oder Suspensionen von Lokao in Alaunlösung oder in kalkhaltigem Wasser auf Seide ein schönes „Nachtgrün" erzeugt, auch wies er nach, dass sich einheimische Rhamnusarten zu Grünfärbungen eignen.

Bei meinen Färbeversuchen sind mir ein paar Küpen recht gut gelungen. Ich benutzte Hydrosulfit (BASF) als Reduktionsmittel und oxydierte später wieder durch Eintauchen in ein Chromatbad. Delokansäure, in etwas Natronlauge gelöst, färbt Baumwolle rotbraun; es schlägt sich jedenfalls das delokansaure Salz nieder. Eine Küpe ist mit Delokansäure nicht mehr möglich, wohl aber mit Lokansäure. Wolle

[1]) Bull. soc. chim. (1872) I ferner Bd. 17.

und Seide mussten vor dem Färben in geeigneter Weise gebeizt werden. Alle Färbungen sind säure- und alkalibeständig. Die Küpen besitzen eine blaue Farbe.

Chevreul[1]) hat festgestellt, dass Lokao immer nur ein Blaugrün zu liefern vermag, dass alle Grünfärbungen, die aus China kommen, Komplementierungen von blau und gelb sind.

Eine technische Bedeutung hat der Farbstoff nie erlangt. Seine Darstellung ist zu kompliziert und unrentabel. Die künstlichen Anilinfarbstoffe haben seine Einführung in Europa unmöglich gemacht; er ist nach und nach in völlige Vergessenheit geraten.

Für die Wissenschaft kommt diese Frage nicht in Betracht. Sie geht dem Wollen und Wirken der Natur nach und sucht mit ihren, stetig sich verbessernden, Hülfsmitteln die Geheimnisse zu ergründen, die im Gestein, die in der Pflanze verborgen sind.

---

[1]) Michel Eugène Chevreul. Prof. der Chemie und Physik. Direktor der Färbereien und Professor der auf Färberei angewandten Chemie bei der kgl. Gobelinmanufaktur; geb. 1786 in Angers, gest. 1889 in Paris. Seine Werke: Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels à l'aide des cercles chromatiques Paris 1864, neue Ausg. 1888. Recherches sur la teinture 1826.

Lebenslauf.

Ich, Adolf, Heinrich, Julius Rüdiger protestantischer Konfession, wurde am 16. Juni 1885 zu Bad Homburg v. d. H. als Sohn des Kgl. preussischen Hofapothekers und Nahrungsmittelchemikers Dr. phil. Adolf Rüdiger und seiner Ehefrau Ida, geborenen Benecke, geboren. Meine wissenschaftliche Vorbildung erhielt ich auf dem Kaiserin Friedrich-Gymnasium zu Bad Homburg. Nach bestandener Reifeprüfung war ich zwei Jahre als Lehrling, daran anschliessend ein Jahr als Gehülfe im väterlichen Geschäfte tätig und bezog Sommer-Semester 1906 die Universität Würzburg. 1909 bestand ich mein pharmazeutisches Staatsexamen, 1910 das chemische Verbandsexamen und das nahrungsmittelchemische Vorexamen, und 1911 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Bis 1913 war ich dann unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Medicus mit der chemischen Promotionsarbeit beschäftigt. Im Militärverhältnis bin ich Oberapotheker d. Res.

Während meiner Studien besuchte ich Vorlesungen bezw. Laboratorien folgender Herren Professoren: Beckenkamp, Buchner, Kraus, Lehmann, Manchot, Medicus, Tafel, Wien. Die mündliche Prüfung fand am 18. Dezember 1913 statt.